

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-126633
(43)Date of publication of application : 11.05.1999

(51)Int.CI. H01M 10/40
H01M 4/02
H01M 4/58

(21)Application number : 10-242034 (71)Applicant : SAMSUNG DISPLAY DEVICES CO LTD

(22)Date of filing : 27.08.1998 (72)Inventor : CHO HUN-GOO

(30)Priority

Priority number : 97 9744399 Priority date : 30.08.1997 Priority country : KR
98 9818309 21.05.1998 KR

(54) ELECTROLYTE FOR LITHIUM ION BATTERY AND LITHIUM ION BATTERY USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a uniform fine SEI film on the surface of a negative electrode active material so as to suppress the decomposition action of an electrolyte by adding a specific quantity of surfactant to a mixed organic solvent and a Li metallic salt dissolved in the solvent.

SOLUTION: An electrolyte for a Li ion battery consists of mixed organic solvent, Li metallic salt dissolved in this solvent, and a surfactant of 0.01-5% by weight to the total weight of the mixed organic solvent and the Li metallic salt. When an addition amount of the surfactant is less than 0.01% by weight, a SEI film formed on the negative electrode active material remains ununiform. When the addition amount exceeds 5% by weight, the SEI film becomes unnecessarily thick and ion conductivity is lowered. When the SEI film provided with high ion conductivity to Li ions is formed, Li ions are received/released reversibly through the film while reduction of the electrolyte is reduced, so that a reversibility of the battery can be increased.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 04.09.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-126633

(43)公開日 平成11年(1999)5月11日

(51)Int.Cl.⁶
H 01 M 10/40
4/02
4/58

識別記号

F I
H 01 M 10/40
4/02
4/58

A
D

審査請求 有 請求項の数19 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-242034
(22)出願日 平成10年(1998)8月27日
(31)優先権主張番号 97 P 4 4 3 9 9
(32)優先日 1997年8月30日
(33)優先権主張国 韓国 (KR)
(31)優先権主張番号 98 P 1 8 3 0 9
(32)優先日 1998年5月21日
(33)優先権主張国 韓国 (KR)

(71)出願人 590002817
三星電管株式會社
大韓民國京畿道水原市八達區▲しん▼洞
575番地
(72)発明者 趙 壯 玄
大韓民國ソウル特別市松坡區松坡洞41-9
番地
(74)代理人 弁理士 八田 幹雄 (外3名)

(54)【発明の名称】 Liイオン電池用電解液及びそれを採用したLiイオン電池

(57)【要約】

【課題】 Liイオン電池用電解液及びそれを採用したLiイオン電池を提供する。

【解決手段】 混合有機溶媒、前記溶媒に溶解されているLi金属塩及び総量を基準として0.01~5重量%の界面活性剤を含むLiイオン電池用電解液、及び該電解液を含む。

【効果】 これにより、陰極表面に形成されるSEI膜がさらに均一で緻密に形成されることにより電解液の分解のような副反応を抑制して電池の非可逆用量を減少させる。よって、電池の充放電特性及び寿命を改善させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 混合有機溶媒、前記溶媒に溶解されているLi金属塩、及び前記混合有機溶媒とLi金属塩の総量を基準として0.01～5重量%の界面活性剤を含むLiイオン電池用電解液。

【請求項2】 前記混合有機溶媒は高誘電率溶媒と低粘度溶媒とを含むことを特徴とする請求項1に記載のLiイオン電池用電解液。

【請求項3】 前記高誘電率溶媒がエチレンカーボネット、プロピレンカーボネット及びガムマブチロラクトンよりなる群から選択されることを特徴とする請求項2に記載のLiイオン電池用電解液。

【請求項4】 前記低粘度溶媒がジメチルカーボネット、ジエチルカーボネット及びジメトキシエタンよりなる群から選択されることを特徴とする請求項2に記載のLiイオン電池用電解液。

【請求項5】 前記Li金属塩がLiPF₆、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiBF₄及びLiClO₄よりなる群から選択されることを特徴とする請求項1に記載のLiイオン電池用電解液。

【請求項6】 Li金属塩の濃度が0.5～1.5Mであることを特徴とする請求項1に記載のLiイオン電池用電解液。

【請求項7】 前記界面活性剤がウレア系またはチオウレア系界面活性剤であることを特徴とする請求項1に記載のLiイオン電池用電解液。

【請求項8】 前記界面活性剤がポリエチレングリコールジメチルエーテル及びシリコンポリパラフェニレンオキシドよりなる群から選択された非イオン性界面活性剤であることを特徴とする請求項1に記載のLiイオン電池用電解液。

【請求項9】 前記界面活性剤の添加量が前記混合有機溶媒とLi金属塩の総量に対して0.05～3重量%であることを特徴とする請求項1に記載のLiイオン電池用電解液。

【請求項10】 Li複合酸化物よりなる陽極と、炭素材よりなる陰極と、混合有機溶媒、前記溶媒に溶解されているLi金属塩、及び混合有機溶媒とLi金属塩総量を基準として0.01～5重量%の界面活性剤とを含む電解液を含むLiイオン電池。

【請求項11】 前記炭素材が非晶質炭素材であることを特徴とする請求項10に記載のLiイオン電池。

【請求項12】 前記混合有機溶媒は高誘電率溶媒と低粘度溶媒とを含むことを特徴とする請求項10に記載のLiイオン電池。

【請求項13】 前記高誘電率溶媒がエチレンカーボネット、プロピレンカーボネット及びガムマブチロラクトンよりなる群から選択されることを特徴とする請求項12に記載のLiイオン電池。

【請求項14】 前記低粘度溶媒がジメチルカーボネット、ジエチルカーボネット及びジメトキシエタンよりなる群から選択されることを特徴とする請求項12に記載のLiイオン電池。

【請求項15】 前記Li金属塩がLiPF₆、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiBF₄及びLiClO₄よりなる群から選択されることを特徴とする請求項10に記載のLiイオン電池。

【請求項16】 電解液中のLi金属塩の濃度が0.5～1.5Mであることを特徴とする請求項10に記載のLiイオン電池。

【請求項17】 前記界面活性剤がウレア系またはチオウレア系界面活性剤であることを特徴とする請求項10に記載のLiイオン電池。

【請求項18】 前記界面活性剤がポリエチレングリコールジメチルエーテル及びシリコンポリパラフェニレンオキシドよりなる群から選択された非イオン性界面活性剤であることを特徴とする請求項10に記載のLiイオン電池。

【請求項19】 前記界面活性剤の添加量が前記混合有機溶媒とLi金属塩の総量に対して0.05～3重量%であることを特徴とする請求項10に記載のLiイオン電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はLiイオン電池に係り、特に陰極活性物質との反応により容易に分解されないLiイオン電池用電解液及びそれを採用したLiイオン電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 最近、カムコーダ、ラップトップ型コンピュータ、セルラー・ホンなどの携帯用電子機器が急速に拡散されながらこれらの電源として使用可能な電池に対する性能の改善が要求されている。このような要求に相応できるものとして注目を浴びているのがLiイオン電池である。

【0003】 Liイオン電池はLiイオンのインターラーチューション(intercalation)、デインターカレーショーン(deintercalation)が可能な物質を活性物質として使用する陽極及び陰極、及び陽極と陰極との間にLiイオンが移動可能な有機電解液またはポリマー電解質を充填させ製造した電池であって、Liイオンが前記陽極及び陰極でインターラーチューション/デインターカレーショーンされる時の酸化、還元反応により電気エネルギーを生成する。

【0004】 前記Liイオン電池の陽極としてはLi/Li⁺の電極電位より約3～4.5V高い電位を示し、Liイオンのインターラーチューション/デインターカレーショーンが可能な遷移金属とLiとの複合酸化物が主に使

用されるが、その例として $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ などが挙げられる。

【0005】また、陰極としては構造的、電気的性質を保ちながら Li イオンを可逆的に受取ったり供給しうる Li 金属またはその合金、または Li イオンのインターラクション/デインターラクション時のケミカルポテンシャルが金属 Li とほぼ類似した炭素系物質が主に使われる。この中、炭素系陰極活物質は結晶構造によって結晶質炭素材と非晶質炭素材とに分類されるが、結晶質炭素材としては黒鉛を、非晶質炭素材としてはピッチを約 1000°C で熱処理して得たソフトカーボンまたは高分子樹脂を炭化させて得たハードカーボンが挙げられる。

【0006】結晶質炭素材は、充放電過程の可逆性は比較的良好であるが充電容量が小さい短所がある反面、非晶質炭素材は前記結晶質炭素材に比べて容量は大きいが充放電時非可逆性が大きいとの短所がある。即ち、非晶質炭素材では初期充電過程で炭素格子に挿入された Li イオンの 70~80%のみが次の放電過程で用いられる反面（非可逆容量：20~30%）、結晶質炭素材の場合には非可逆容量が 10~15% である。

【0007】非可逆容量は陰極活物質として使用される炭素材の構造的特性、電解液の還元反応程度、及び陰極の表面に形成される固体電解質界面膜(solid electrolyte interface film: SEI 膜)の構造に応じてその大きさが変わることが知られている。

【0008】即ち、陰極活物質の表面に形成された SEI 膜が不均一な場合には前記膜を通して陰極活物質内の電子が活発に流出されて電解液を還元させることにより、電解液分解反応を起こし、電解液が分解されると Li が炭素格子の間にインターラクション/デインターラクションされる過程を妨害することによって陰極活物質の非可逆容量を増加させることになる。

【0009】このように非可逆容量が増加すると電池の容量減少及び寿命短縮を誘発するだけでなく最小重量で最大容量を示しうる電池が製造できなくなる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする技術的課題は陰極活物質の表面に均一で緻密な SEI 膜を形成することにより電解液の分解反応を減少させる Li イオン電池用電解液を提供することにある。

【0011】本発明が解決しようとする他の技術的課題は炭素材陰極活物質による電解液の分解反応を減少させて電池の可逆容量を増加させることにより寿命を延長させた Li イオン電池を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の技術的課題は、下記 (1) ~ (1.9) により達成されるものである。

【0013】(1) 混合有機溶媒、前記溶媒に溶解さ

れている Li 金属塩、及び前記混合有機溶媒と Li 金属塩の総量を基準として 0.01~5 重量% の界面活性剤を含む Li イオン電池用電解液。

【0014】(2) 前記混合有機溶媒は、高誘電率溶媒と低粘度溶媒とを含むことを特徴とする上記 (1) に記載の Li イオン電池用電解液。

【0015】(3) 前記高誘電率溶媒が、エチレンカーポネート、プロピレンカーポネート及びガムマブチロラクトンよりなる群から選択されることを特徴とする上記 (2) に記載の Li イオン電池用電解液。

【0016】(4) 前記低粘度溶媒が、ジメチルカーポネート、ジエチルカーポネート及びジメトキシエタンよりなる群から選択されることを特徴とする上記 (2) に記載の Li イオン電池用電解液。

【0017】(5) 前記 Li 金属塩が、 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_3)_2$ 、 $LiBF_4$ 及び $LiClO_4$ よりなる群から選択されることを特徴とする上記 (1) に記載の Li イオン電池用電解液。

【0018】(6) Li 金属塩の濃度が、0.5~1.5 M であることを特徴とする上記 (1) に記載の Li イオン電池用電解液。

【0019】(7) 前記界面活性剤が、ウレア系またはチオウレア系界面活性剤であることを特徴とする上記 (1) に記載の Li イオン電池用電解液。

【0020】(8) 前記界面活性剤が、ポリエチレングリコールジメチルエーテル及びシリコンポリバラフェニレンオキシドよりなる群から選択された非イオン性界面活性剤であることを特徴とする上記 (1) に記載の Li イオン電池用電解液。

【0021】(9) 前記界面活性剤の添加量が、前記混合有機溶媒と Li 金属塩の総量に対して 0.05~3 重量% であることを特徴とする上記 (1) に記載の Li イオン電池用電解液。

【0022】(10) Li 複合酸化物よりなる陽極と、炭素材よりなる陰極と、混合有機溶媒、前記溶媒に溶解されている Li 金属塩、及び混合有機溶媒と Li 金属塩総量を基準として 0.01~5 重量% の界面活性剤とを含む電解液を含む Li イオン電池。

【0023】(11) 前記炭素材が、非晶質炭素材であることを特徴とする上記 (10) に記載の Li イオン電池。

【0024】(12) 前記混合有機溶媒は、高誘電率溶媒と低粘度溶媒とを含むことを特徴とする上記 (10) に記載の Li イオン電池。

【0025】(13) 前記高誘電率溶媒が、エチレンカーポネート、プロピレンカーポネート及びガムマブチロラクトンよりなる群から選択されることを特徴とする上記 (12) に記載の Li イオン電池。

【0026】(14) 前記低粘度溶媒が、ジメチルカ

一ポネート、ジエチルカーボネート及びジメトキシエタンよりなる群から選択されることを特徴とする上記(12)に記載のLiイオン電池。

【0027】(15)前記Li金属塩が、LiPF₆、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₃、LiBF₄及びLiClO₄よりなる群から選択されることを特徴とする上記(10)に記載のLiイオン電池。

【0028】(16)電解液中のLi金属塩の濃度が、0.5~1.5Mであることを特徴とする上記(10)に記載のLiイオン電池。

【0029】(17)前記界面活性剤が、ウレア系またはチオウレア系界面活性剤であることを特徴とする上記(10)に記載のLiイオン電池。

【0030】(18)前記界面活性剤が、ポリエチレングリコールジメチルエーテル及びシリコンポリバラフェニレンオキシドよりなる群から選択された非イオン性界面活性剤であることを特徴とする上記(10)に記載のLiイオン電池。

【0031】(19)前記界面活性剤の添加量が、前記混合有機溶媒とLi金属塩の総量に対して0.05~3重量%であることを特徴とする上記(10)に記載のLiイオン電池。

【0032】

【発明の実施の形態】本発明の技術的課題は、混合有機溶媒、前記溶媒に溶解されているLi金属塩、及び前記混合有機溶媒とLi金属塩の総量対比0.01~5重量%の界面活性剤を含むLiイオン電池用電解液によりなされる。

【0033】また、本発明の他の技術的課題は、Li複合酸化物よりなる陽極と、炭素材よりなる陰極と、混合有機溶媒、前記溶媒に溶解されているLi金属塩、及び前記混合有機溶媒とLi金属塩の総量対比0.01~5重量%の界面活性剤を含む電解液を含むLiイオン電池によってなされる。

【0034】本発明によるLiイオン電池用電解液において、前記界面活性剤としてはウレア系またはチオウレア系界面活性剤、またはポリエチレングリコールジメチルエーテルあるいはシリコンポリバラフェニレンオキシド(SiPPO)のような非イオン性界面活性剤を使用することが望ましい。

【0035】このような界面活性剤の添加量は、前述したように混合有機溶媒とLi金属塩の総量に対して0.01~5重量%、望ましくは0.05~3重量%である。界面活性剤の添加量が0.01重量%未満なら添加効果が微小であり、陰極活物質上に形成されるSEI膜が相変らず不均一である反面、5重量%を超える場合はSEI膜が過度に厚く形成されることによってイオン伝導性を低下させる問題点がある。

【0036】また、前記混合有機溶媒としては高誘電率

溶媒と低粘度溶媒とを含む混合溶媒を使用することによって高い電気伝導度を保つことが望ましいが、前記高誘電率溶媒としてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びガムマブチロラクトンなどが挙げられ、低粘度溶媒としてはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート及びジメトキシエタンなどが挙げられる。

【0037】このような混合有機溶媒に溶解可能な前記Li金属塩としては、LiPF₆、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₃、LiBF₄及びLiClO₄より選択して使用しうるものである。また、電解液中のLi金属塩の濃度は、0.5~1.5Mであることが望ましい。

【0038】一方、本発明によるLiイオン電池において、前記陰極活物質として非晶質炭素材を使用する場合に特に望ましい効果が得られる。このような非晶質炭素材としてはピッチなどの前駆体を約1000℃の温度で熱処理して得られるソフトカーボンや、高分子樹脂を炭化させて得られるハードカーボンを使用しうる。ここで、前記ソフトカーボンの前駆体としては石油ピッチ、石炭タールピッチ、または低分子量の原油(petroleum oil)などが使われ、前記ハードカーボン前駆体としてはポリイミド樹脂、フラン樹脂、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、セルロース樹脂、エポキシ樹脂またはポリスチレン樹脂のような高分子樹脂が使われる。

【0039】本発明の原理は電解液に界面活性剤を添加することにより充電時副反応により生成されうる固体電解質界面膜(以下、SEIフィルム)の性質を改善することである。即ち、陰極活物質から流出される電子の流れが防止可能に十分に均一で、緻密であり、Liイオンに対して高イオン伝導度を有するSEI膜を形成することにより電解液の還元を減少させながら前記膜を通してLiイオンを可逆的に受取ったり放出することによって電池の可逆度を増加させ、これにより電池のサイクル特性及び寿命を延ばせる。

【0040】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれに限定されない。

【0041】実施例1

陽極活物質のLiMn₂O₄を真空雰囲気下で130℃で2時間乾燥させて活物質内に含まれた水分を最大限除去した後、これをアセチレンブラック及びN-メチルピロリドン溶液に溶解されたポリテトラフルオロエチレンと混合して陽極活物質を製造した。この陽極活物質をアルミニウムフォイルに150μmの厚さでキャスティングした後、オープンで5時間乾燥させ、その後、圧着及び成形して陽極を製造した。

【0042】次いで、不純物を除去した石炭タールを架橋反応して前駆物質を合成した後、これを約1000℃で熱処理して陰極活物質として使用される粉末に製造した。この粉末を用いて陰極を製造した。

【0043】引続き、電解液として2:1嵩比（体積比）のエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合溶媒にLiPF₆を1M濃度に溶解させた溶液100gに0.5gのチオウレアを添加した非水系有機電解液を製造した。

【0044】以上のように製造された陽極、陰極及び電解液を使用してLiイオン電池を組立て、その初期充電容量、初期放電容量、電池効率及び50サイクル後の放電容量を測定して表1に示した。

【0045】実施例2

チオウレアの添加量を1gとして電解液を製造することを除いては実施例1のように陽極、陰極及び電解質を製造し、これを用いてLiイオン電池を組立てた後、その初期充電容量、初期放電容量、電池効率及び50サイクル

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例
初期充電容量(mAh/g)	432	441	435	437
初期放電容量(mAh/g)	316	340	361	306
電池効率(%)	73	77	83	70
50サイクル後の放電容量(mAh/g)	278.1	906	337	244.8

【0049】前記結果から、所定量の界面活性剤が添加された電解液を使用する本発明のLiイオン電池（実施例1、2及び3）の場合には界面活性剤が添加されない通常の電解液を使用するLiイオン電池（比較例）に比べて電池効率が優秀であるだけでなく50サイクル後の放電容量も大きいために電池の寿命を改善させうる。

【0050】

ル後の放電容量を測定して表1に示した。

【0046】実施例3

チオウレアの代わりに0.3gのポリエチレングリコールジメチルエーテルを添加して電解液を製造することを除いては実施例1と同一な方法でLiイオン電池を組立てた後、その初期充電容量、初期放電容量、電池効率及び50サイクル後の放電容量を測定して表1に示した。

【0047】比較例

電解液製造時、チオウレアを添加しないことを除いては実施例1と同一な方法でLiイオン電池を製造し、その初期充電容量、初期放電容量、電池効率及び50サイクル後の放電容量を測定して表1に表した。

【0048】

【表1】

【発明の効果】本発明のLiイオン電池によれば、界面活性剤が添加された電解液を使用して電解液の分解のような副反応を抑制することにより炭素材、特に非晶質炭素材よりなる陰極を採用したLiイオン電池の欠点である高い非可逆容量の問題点を改善し、これにより電池の充放電特性及び寿命が改善される。